

得甙元,滤液用碳酸钡中和,过滤,滤液浓缩得糖,甙元与标准品对照鉴定为 quinovic acid(V)。

化合物 I 和 II 的半合成:化合物 III 和 VI 各 10mg 分别加入干燥的丙酮 10ml,各滴浓硫酸两滴,室温搅拌 1d,加水,使反应产物沉淀,水洗产物至中性,产物以薄层层析,IR 及 ¹HNMR 谱证明 2 者分别为 I 和 II。

化合物 I 的部分水解:化合物 I 16mg 溶于 5ml 甲醇中,滴加稀 HCl 至 pH=3,室温放置 1d,加水使产物沉淀,过滤,以水洗产

物至中性,再以甲醇溶解,过滤,以水洗沉淀,得产物 10mg,其 mp,IR,¹HNMR 谱与 III 一致。

参 考 文 献

1 江苏新医学院. 中药大辞典. 上海:上海科技出版社, 1977. 529
2 何直升,等. 中草药,1995,26(6):285
3 Shimizu K,et al. Chem Pharm Bull,1985,33(8):3349
4 Aquino R,et al. Phytochemistry,1988,27(9):2927
5 Zeches M,et al. J Nat Prod,1985,48(1):42

(1994-09-20 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Thinleaf Adina (*Adina rubella*)

Feng Shiyue, He Zhisheng, Ye Yongmao

Four compounds, quinovic acid-3β-O-(3',4'-isopropylidene)-β-D-fucopyranoside(I), quinovic acid-3β-O-(2',3'-O-isopropylidene)-α-L-rhamnopyranoside(II), quinovic acid-3β-O-β-D-fucopyranoside(III), quinovic acid-3β-O-β-D-glucopyranosyl-(28→1)-β-D-glucopyranosyl ester(IV), were isolated from roots of *Adina rubella* Hance. Their structures were established by chemical methods and spectral analysis. Among them, I and II were new compounds, and III exhibited immuno-modulating activity.

金雀根中的异黄酮类成分[△]

上海医科大学天然药化教研室(200032) 张礼萍 鞠美华 胡昌奇*

摘 要 从豆科植物锦鸡儿 *Caragana sinica* 的根(中药金雀根)中分得 5 个异黄酮类成分,分别鉴定为 flemichapparin B(I), 芒柄花素(formononetin, IV), 赆靛黄素(pseudobaptigenin, V), 5-羟基-7,4'-二甲氧基异黄酮(III)和 5-羟基-7-甲氧基-3',4'-二氧亚甲基异黄酮(II)。其中化合物 II 为新的天然异黄酮化合物。

关键词 金雀根 锦鸡儿 异黄酮

中药金雀根为豆科植物锦鸡儿 *Caragana sinica* (Buc¹-hoz) Rehd. 又名 *C. chamlagu* Ham, *C. grandifolia* Dun 的根或根皮, 异名土黄芪、野黄芪等。金雀根具有祛风除湿、活血通络功能,主治风湿痹痛,跌打损伤,

浮肿等症。民间还用于治疗虚损劳热、高血压、妇女白带、血崩、关节痛风等^[1]。最近我们发现金雀根的乙醇浸膏具有较强的抑制蛋白激酶 C(PKC)的活性。金雀根的化学成分国内外研究很少,前文我们已报道从中分得蜡

* Address: Hu Changqi, Department of Chemistry of Natural Drugs, Shanghai Medical University, Shanghai

△ 国家自然科学基金资助项目。

酸、 β -谷甾醇、胡萝卜甙、齐墩果酸和下箴桐碱 5 个化学成分²。本文报道 5 个异黄酮化合物的分离和鉴定,它们分别是 flemichapparin B (I), 芒柄花素(formononetin, IV), 赝靛黄素(pseudobaptigenin, V), 5-羟基-7, 4'-二甲氧基异黄酮(III)和 5-羟基-7-甲氧基-3', 4'-二氧亚甲基异黄酮(II)。这些化合物均为首次从该植物中分得,其中 II 未见文献报道,为新的天然异黄酮化合物。

1 提取和分离

金雀根购自浙江,原植物经上海华东师范大学生物系冯志坚教授鉴定。

金雀根 10kg,粉碎后用 95%乙醇加热提取,浓缩得浸膏约 700g。经硅胶(100~200 目)柱层析,石油醚、乙醚、氯仿、丙酮、甲醇和水依次洗脱,共得 6 个部分。石油醚部分再经硅胶柱层析,得微黄色针晶 I 10mg。乙醚氯仿部分合并,先经硅胶(>250 目)加压柱层析,在苯-乙酸乙酯(8:1),氯仿-丙酮(30:1)洗脱时,分得 2 个含有异黄酮化合物的流份 A 和 B,2 个流份中均析出无色针状结晶,但这 2 种结晶均非单一成分。流份 A 的结晶再经 C_{18} 的反相柱,50%甲醇水溶液洗脱,得晶 II 50mg,晶 III 110mg。流份 B 的结晶经 C_{18} Lobar 反相柱,50%甲醇水溶液加 0.5%乙酸洗脱,得晶 IV 40mg,晶 V 65mg。

2 鉴定

晶 I:淡黄色针晶,mp179~181°C(丙酮)。易溶于氯仿,乙醚。 $IR\nu_{\max}^{KBr}cm^{-1}$:1650(双键),1615,1610,1565,1510(-Ar),1460,1386,1330,1230,1160,1040,940,805。 $MSm/z(\%)$:296(M^+ ,100),295(M^+-1 ,81.6),281($M-OCH_3$,13.2)。 1HNMR (400MHz, $CDCl_3$) δ :7.35(1H, d, $J=8.4$ Hz),6.49(1H, dd, $J=8.4, 2.6$ Hz),6.50(1H, d, $J=2.6$ Hz)显示 1、2、4 位三氢取代苯环。7.0(1H, s),6.72(1H, s)推测存在对位二氢的苯环。5.98(2H, s)为二氧亚甲基。3.79(3H, s)为甲氧基。5.51(2H, s)一个孤立亚甲基。 1HNMR 中无烯氢信号,推测 IR 显示的

双键可能为四取代的。以上数据与从豆科植物中分得的 flemichapparin B 一致⁽³⁾。故结晶 I 鉴定为 flemichapparin B。

晶 II:无色针晶,mp232~234°C(甲醇)。晶 II 在各种有机溶剂溶解度都很小。 $UV\lambda_{\max}^{MeOH}nm$:258,323(sh),呈典型的异黄酮 UV 吸收光谱,加入 NaOAc 后吸收峰未向长波移动,推测 7-位无游离羟基。对 $FeCl_3$ 试剂呈绿色,说明存在 5-羟基。 $IR\nu_{\max}^{KBr}cm^{-1}$:3200(OH),1620($>C=O$),1565,1520(-Ar),1410,1280,1210。 $MSm/z(\%)$:312(M^+ ,100),283(12.7),166(32.6),151(8.6),146(11.5)。 1HNMR (400MHz, Acetone- d_6) δ :8.22(1H, s, C_2-H),6.99(1H, d, $J=1.8$ Hz, C_6-H),6.97(1H, d, $J=1.8$ Hz, C_8-H),7.57(1H, d, $J=2.0$ Hz, $C_{2'}-H$),6.92(1H, d, $J=7.9$, $C_{5'}-H$),7.11(1H, dd, $J=7.9, 2.0$ Hz, $C_{6'}-H$),4.00(3H, s, OCH_3),6.05(2H, s, - OCH_2O -)。 $^{13}CNMR$ (Acetone- d_6) δ :151.8(C_2),124.6(C_3),180.6(C_4),162.4(C_5),98.2(C_6),164.8(C_7),99.4(C_8),157.4(C_9),117.1(C_{10}),125.6($C_{1'}$),109.3($C_{2'}$),147.7($C_{3'}$),148.0($C_{4'}$),108.2($C_{5'}$),122.4($C_{6'}$),101.1(- OCH_2O -)。根据以上数据,鉴定晶 II 为 5-羟基-7-甲氧基-3', 4'-二氧亚甲基异黄酮,此化合物未见文献报导,为新的天然异黄酮化合物。天然类似物 5-羟基-7-羟基-3', 4'-二氧亚甲基异黄酮和 5-羟基-3', 4'-二氧亚甲基异黄酮-7-葡萄糖醛酸甙曾从豆科植物羽扇豆(*Lupinus sp.*)地上部分分得⁽⁸⁾。

晶 III:无色针晶,mp214~216°C(甲醇)。 $UV\lambda_{\max}^{MeOH}nm$:257,322(sh),呈典型异黄酮 UV 吸收光谱。 $IR\nu_{\max}^{KBr}cm^{-1}$:3200(OH),1620($>C=O$),1580,1510(-Ar),1470,1350,1250。 $MSm/z(\%)$:298(M^+ ,100),297(M^+-H ,30.5),283(12.7)。 1HNMR (400MHz, Acetone- d_6) δ :8.21(1H, s, C_2-H),6.99(1H, d, $J=1.8$ Hz, C_6-H),6.97(1H, d, $J=1.8$ Hz, C_8-H),7.60(2H, dd, $J=8.6, 2.0$ Hz, $C_{2',6'}-H$),7.00(2H, dd, $J=8.6, 2.0$ Hz, $C_{3',5'}-H$),

3.85(3H,s,OCH₃),4.00(3H,s,OCH₃)。
¹³CNMR (Acetone-d₆) δ: 153.7 (C₂), 122.4 (C₃), 180.5 (C₄), 162.3 (C₅), 98.1 (C₆), 165.2 (C₇), 92.0 (C₈), 157.1 (C₉), 105.6 (C₁₀), 122.9 (C_{1'}), 130.1 (C_{2',6'}), 113.3 (C_{3',5'}), 159.2 (C_{4'}), 51.2 (OCH₃), 54.4 (OCH₃)。根据以上数据鉴定晶Ⅲ为 5-羟基-7,4'-二甲氧基异黄酮^[4]。

晶Ⅳ: 无色细小针晶 mp263~265℃(甲醇)。其 IR、MS、¹H、¹³CNMR 数据与文献^[5]报道的芒柄花素的数值一致,故鉴定Ⅳ为芒柄花素。

晶Ⅴ: 无色针晶, mp>260℃(甲醇), 其

UV、IR、¹H、¹³CNMR 数据与文献^[6,7]报道的赅甙黄素的数值一致,故鉴定晶Ⅴ为赅甙黄素。

参 考 文 献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典(上册). 上海: 上海人民出版社, 1977. 1402
- 2 张礼萍, 等. 中国药学杂志, 1994, 29(10): 600
- 3 Adityachaudhury N, et al. Chemistry and Industry, 1970, (6): 745
- 4 Sekizaki H, et al. Chem Pharm Bull, 1988, 36(12): 4876
- 5 王玉兰, 等. 中草药, 1986, 17(8): 344
- 6 王瑞, 等. 中草药, 1990, 21(8): 380
- 7 贾世山, 等. 中药通报, 1988, 13: 738
- 8 CA 1978, 88: 147303

(1994-09-06 收稿)

Studies on Isoflavones From Chinese Peashrub (*Caragana sinica*)

Zhang Liping, Ju Meihua, and Hu Changqi

The root of *Caragana sinica* (Buc'hoz) Rehd. is a Chinese folk medicine which is said to be useful for the treatment of asthenia syndrome, vascular hypertension, leukorrhagia, arthrodynia, and as antiinflammatory agent. In the course of our search for inhibitors of protein kinase C from Chinese herbs, chemical constituents of the root of *C. sinica* was examined. From ethanol extract of this crude drug, five isoflavones were isolated and identified as flemichapparnin B, formononetin, pseudobaptigenin, 5-hydroxy-7,4'-dimethoxy isoflavone, and 5-hydroxy-7-methoxy-3',4'-methylenedioxy isoflavone.

羊红膻根化学成分的研究(Ⅰ)

陕西省中医药研究院(西安, 710003) 乔博灵* 王长岱 石惠丽 米彩峰 李富贤

摘 要 从羊红膻根的乙醚提取物中分得 5 个成分, 经理化性质和光谱分析, 确定它们的结构分别为佛手柑内酯(bergapten, I), 异紫花前胡内酯(marmesin, II), 七叶内酯二甲醚(scoparone, III), 东莨菪内酯(scopoletin, IV) 和异梣皮定(isofraxidin, V)。此 5 个成分均系首次从本植物中分得。

关键词 羊红膻根 异紫花前胡内酯

羊红膻为伞形科茴芹属植物缺刻叶茴芹(*Pimpinella thellungiana* Wolff.), 主产于陕西黄龙地区及黄河以北各省地区, 是一种民

间草药。最早我省陕北人民用来治疗家畜伤力、倒毛及仔猪白痢等症^[1]。50 年代曾用来治疗克山病, 取得一定效果。70 年代, 我们对

* Address: Qiao Boling, Shanxi Provincial Institute of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica, Xian